

Docket Number: 051003 13724

Client Reference: 3364/SUED-CHEMIE/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of

NOBUYOSHI HAYASHI, et al.

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filed: January 21, 2005

Confirmation No.:

For: MANGANESE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND  
METHOD OF UTILIZATION OF THE SAME

**SUBMISSION OF ORIGINAL PCT APPLICATION**  
**AS FILED IN THE JAPANESE LANGUAGE**

U.S. Patent and Trademark Office  
Customer Window, Mail Stop PCT  
Randolph Building  
Alexandria, VA 22314

Sir:

Submitted herewith is a copy of the original PCT Application No.  
PCT/JP2002/007631, filed July 26, 2002. An English translation is being filed  
concurrently as the U.S. National Stage application.

Respectfully Submitted,



Glenn T. Barrett  
Registration Number 38705  
Customer Number: 00909

Date: January 21, 2005

PILLSBURY WINTHROP LLP  
Telephone: (703) 905-2000  
Facsimile: (703) 905-2500  
P.O. Box 10500  
McLean, VA 22102

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011376 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 45/00, B01J 23/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007631

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 26 日 (26.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ズード  
ケミー触媒株式会社 (SUED-CHEMIE CATALYSTS  
JAPAN, INC.) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都渋谷区代々  
木 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 番地 ズードケミー触  
媒株式会社 技術研究所内 Toyama (JP). 和田 博史  
(WADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都 渋谷区  
代々木 2 丁目 1 番 1 号 ズードケミー触媒株式会  
社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東  
京都 港区 南青山 3 丁目 4 番 1 2 号 知恵の館 Tokyo  
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

(72) 発明者: および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 林 信義  
(HAYASHI, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒750-0092 山口県 下  
関市 彦島迫町 7 丁目 2 番 1 0 号 ズードケミー触  
媒株式会社 技術研究所 下関分室内 Yamaguchi (JP).  
塩谷 靖 (SHIOYA, Yasushi) [JP/JP]; 〒939-2753 富山

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MANGANESE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF UTILIZATION OF THE SAME

(54) 発明の名称: マンガン化合物及びその製造方法並びにその利用方法

(57) Abstract: A manganese compound having the higher ability to remove environmental pollutants than conventional manganese oxides. The manganese compound is obtained by mixing and reacting an aqueous solution of a salt of divalent manganese with an aqueous alkali permanganate solution containing the alkali in an amount not smaller than the stoichiometric amount. Compared to the known manganese oxides, this manganese compound has a greatly increased specific surface area and has the significantly improved ability to remove environmental pollutants. The manganese compound has a large specific surface area and the high ability to remove environmental pollutants. It is useful for adsorptively and oxidatively removing the odorous matters, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, and VOC discharged from factories and unburned matters resulting from incomplete combustion, such as hydrocarbons and aldehydes.

(57) 要約: 従来の酸化マンガンよりも高い環境汚染物質除去能を発揮するマンガン化合物の提供。二価のマンガン塩水溶液と化学量論以上のアルカリを含有する過マンガン酸アルカリ水溶液を混合、反応させることによりマンガン化合物を得る。このマンガン化合物は既知のマンガン酸化物と比較すると、比表面積の大幅な増大が認められ、環境汚染物質除去能向上が顕著である。本発明によるマンガン化合物は、比表面積の値が高く、環境汚染物質除去能が高く、各工場より排出される臭気成分、NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>、VOC、更には、不完全燃焼により発生する炭化水素やアルデヒド類等の未燃焼成分の吸着及び酸化除去に有用である。

WO 2004/011376 A1

## 明細書

マンガン化合物及びその製造方法並びにその利用方法

## 技術分野

本発明は環境汚染物質の吸着もしくは酸化による除去のために使用されるマンガン化合物及びその製造方法並びにその利用に関する。具体的には、臭気成分、 $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ 、 $\text{VOC}$ 、更には、燃焼排ガスの不完全燃焼による未燃焼成分として発生する炭化水素やアルデヒド類等の吸着及び酸化除去に用いられるマンガン化合物及びその製造方法並びにその利用に関する。

## 背景技術

従来、環境汚染物質の除去、たとえば建物や自動車の室内などにおけるタバコ臭や、生ごみから発生する臭気の除去には、活性炭やゼオライトなどの吸着剤が使用されていた。これらの吸着剤による臭気の除去は、一般的に、臭気物質が吸着剤内に取り込まれることによる物理吸着によるものが主体であった。

マンガン化合物を主成分とした除去剤について、特開平3-186317号公報には、過マンガン酸カリウム水溶液と硫酸を含有する硫酸マンガン水溶液とを混合し、強酸性の条件下で反応させることによる酸化マンガン(表面積 $240\text{ m}^2/\text{g}$ )が硫黄化合物を捕捉、除去することが開示されている。

更に、特開平8-173765号公報には、炭酸マンガンを熱分解し、次いで硝酸処理する酸化マンガン(表面積 $84\sim 185\text{ m}^2/\text{g}$ )及び過マンガン酸カリウム水溶液と硝酸マンガン水溶液を混合、反応させる酸化マンガン(表面積 $204\text{ m}^2/\text{g}$ )が吸着剤として硫黄化合物系の悪臭を除去することが開示されている。

しかしながら、吸着剤を環境汚染物質の除去のために使用する場合、その吸着容量には限界があるため吸着剤の交換などの工程が更に必要となるという欠点がある。また、温度や圧力などの条件変動により、物理吸着された物質が脱離するという欠点もある。

一方、吸着とは別の方法、すなわち、酸化触媒としてマンガン化合物、特に酸化マンガンを使用することが知られていた。この触媒は常温付近の温度でも作用する性能を有しており、通常、高表面積であることが好ましいことも知られていた。

しかしながら、上記のような従来のマンガン化合物を環境汚染物質の除去のために使用した場合、その除去効果が未だ充分なものではないため、より高性能を示す除去剤の開発が望まれていた。

そこで、本発明の目的は、従来よりも著しく高い環境汚染物質除去能を有するマンガン化合物を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するためには、酸化マンガンを高表面積状態にすることが必要であると勘案し、従来にはない高表面積のマンガン化合物を調製する方法について鋭意検討を行った。

その結果、アルカリ性物質を物質構造の中に1～10%の量取り込むことで、BET表面積が300m<sup>2</sup>/g以上としたマンガン化合物であれば、高い吸着能及び酸化触媒性能を有することを見出した。

更に、本発明のマンガン化合物は、アルカリ化合物と過マンガン酸塩とを、攪拌下にある二価のマンガン塩の水溶液に混合し、反応させることにより沈殿を生成させ、この沈殿物を充分洗浄した後濾過し、次いで乾燥させることからなる製造方法において、混合するアルカリ化合物の量が、過マンガン酸塩に対して化学量論より多いことを特徴とするマンガン化合物の製造方法により製造することが可能であることを見出した。

また、得られたマンガン化合物に環境汚染物質を含有するガスを流通、接触させることでガス中の該物質を除去する方法により除去試験を行ったところ、本発明のマンガン化合物は高い除去性能を有していることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、新規なマンガン化合物に関するものであり、そのBET表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするマンガン化合物である。また、本発明のマンガン化合物中のアルカリ性物質の含有量は化合物全重量に対して1～10%の範囲で、より好ましくは3～9%の範囲である。

更に本発明は、マンガン化合物の製造方法に関するものであり、具体的には、たとえば、二価のマンガン塩の水溶液（A液）及び過マンガン酸に対して化学量論以上のアルカリ化合物を加えた過マンガン酸アルカリ水溶液（B液）を準備し、攪拌下にあるA液にB液を混合、反応させることにより沈殿を生成させ、この沈殿物を充分洗浄した後濾過し、次いで $100^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ の範囲内で乾燥させることを特徴としている。

ここで、二価のマンガン塩としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物などを用いるのが好ましく、過マンガン酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などを用いるのが好ましい。又、過マンガン酸に対して化学量論以上のアルカリが存在するようにするためのアルカリ化合物としてはナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物或いは炭酸塩を用いるのが好ましい。

またここで、過マンガン酸塩に対するアルカリ化合物の添加量は過マンガン酸アルカリ1モルに対するモル比で表示すると、1.0より高く4.0以下の範囲であることが好ましい。この比が1.0以下の場合、アルカリ化合物の量が少なすぎて、最終的に高表面積のマンガン化合物を得ることができず、又、4より高い場合もまた、高表面積の化合物を得ることができない。尚、A液と混合するための過マンガン酸塩及びアルカリ化合物はあらかじめ水溶液の状態では混合準備しておく必要は無く、たとえば、必要量の過マンガン酸塩とアルカリ化合物との混合粉末をA液の攪拌下に添加してもよい。

また更に、乾燥温度は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好適には $120 \sim 170^{\circ}\text{C}$ が良い。乾燥温度が $100^{\circ}\text{C}$ より低い場合は乾燥に長時間を要するので実用的でなく、又 $200^{\circ}\text{C}$ より高い場合はマンガン化合物の表面積低下が起こるので好ましくない。

このようにして得られたマンガン化合物は、BET表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であった。なお、本発明のマンガン化合物を化学分析したところ、多量のアルカリが含有されていることが判明した。反応物を充分水洗した後漉過乾燥することによって本発明のマンガン化合物を得ていることから、アルカリは不純物として混入しているのではなく、物質構造の中に取り込まれていることが分った。従って、本発明のマンガン化合物はマンガン酸化物というよりはむしろ一種のアルカリ、マンガン、酸素を構成成分とする化合物と考えられる。

更に本発明は、本発明のマンガン化合物に環境汚染物質を含有するガスを流通、接触させることによるガス中の環境汚染物質除去方法に関するものである。なお、環境汚染物質としてはアンモニア、硫化水素、メルカプタン類、アルデヒド類、一酸化炭素等を挙げることができる。

環境汚染物質の除去は一般的には流通式反応装置により実施されるが、その他の方法でも良い。更に、環境汚染物質の除去は本発明のマンガン化合物を反応管に充填して装置に設置し、次いで環境汚染物質を含有するガスを反応管に導入して接触除去する方法により実施される。環境汚染物質除去性能は反応管出口側の環境汚染物質濃度を測定し、入り口側濃度に対する低下率を算出することにより算定される。本発明のマンガン化合物について環境汚染物質除去率を測定し、既知の方法によって得られた酸化マンガンの環境汚染物質除去率と比較したところ、既知酸化物よりも顕著に高い除去率を示すことを確認し、本発明を完成した。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的な構成と効果を示す実施例について説明するが、本発明はこれに  
なんら制約されるものではない。

#### [実施例 1]

イオン交換水 10 L を収容した沈殿槽に硫酸マンガン 4 水和物を 700 g 加えて、攪拌  
して硫酸マンガン溶液を得た。また、別途イオン交換水 23 L を収容した沈殿槽に過マン  
ガン酸カリウムを 400 g と苛性カリウム 460 g を加え、攪拌して過マンガン酸カリウ  
ム溶液を得た。そして、前記過マンガン酸カリウム溶液を、30℃に保温した前記硫酸マ  
ンガン溶液に攪拌しながら添加した後 2 時間反応させ、沈殿物を生じさせた。この沈殿物  
を濾過し、イオン交換水で洗浄し、120℃にて 14 時間乾燥することでマンガン化合物  
を得た。得られたマンガン化合物の比表面積は、 $420\text{ m}^2/\text{g}$  で、カリウムの含有量は 7.  
8% であった。

#### [実施例 2]

実施例 1 において、苛性カリウムの添加量を 230 g とした以外は実施例 1 と同様の方  
法にてマンガン化合物を得た。得られたマンガン化合物の比表面積は  $350\text{ m}^2/\text{g}$  で、カ  
リウムの含有量は 3.1% であった。

#### [実施例 3]

実施例 1 において、硫酸マンガン 4 水和物 700 g の代わりに硝酸マンガン 900 g を  
使用した以外は実施例 1 と同様の方法にてマンガン化合物を得た。得られたマンガン化合  
物の比表面積は、 $340\text{ m}^2/\text{g}$  で、カリウムの含有量は 3.5% であった。

#### [実施例 4]

実施例 1 において、苛性カリウム 460 g の代わり苛性ソーダ 230 g を使用した以外は実施例 1 と同様の方法にてマンガン化合物を得た。得られたマンガン化合物の比表面積は  $320 \text{ m}^2/\text{g}$  で、ナトリウム含有量は 2.2 % であった。

[比較例 1]

試薬炭酸マンガンを空気中にて  $350^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成した。得られた焼成物 200 g を  $0.1 \text{ mol/L}$  硝酸水溶液 1 L に投入し、攪拌することで酸処理を行った。濾過、イオン交換水での洗浄の後、比較例 1 のマンガン酸化物を得た。得られたマンガン酸化物の比表面積は  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

[比較例 2]

実施例 1 において、過マンガン酸カリウム水溶液に苛性カリウムを加えない以外は実施例 1 と同じ方法にて、比較例 2 のマンガン酸化物を得た。得られたマンガン化合物の比表面積は  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

[試験例 1] 《環境汚染物質の除去性能評価》

本発明のマンガン化合物の性能評価は空気中の環境汚染物質の除去性能を測定することによって行った。すなわち、以下のガス組成のガスを以下の測定条件にて測定を行った。環境汚染物質除去率は下記式によって求めた。また、マンガン化合物は、1 ~ 2 mm の顆粒に整粒したものを評価に使用した。

《試験条件》

ガス組成

アンモニア : 20 ppm

硫化水素 : 20 ppm

メルカプタン : 20 ppm

アセトアルデヒド : 20 ppm

ホルムアルデヒド : 20 ppm

一酸化炭素 : 20 ppm

空気 : バランス

試験温度 : 25℃

ガス空間速度 (SV) : 100, 000 h<sup>-1</sup>

# 《環境汚染物質除去率の算出》

$$\text{除去率} = \{(A - B) / A\} \times 100 \quad (\%)$$

なお、上記A及びBは以下の通りである

A : 反応管入り口側の環境汚染物質濃度

B : 反応管出口側の環境汚染物質濃度

[表1] 環境汚染物質除去率測定結果

	環境汚染物質除去率 (%)					
	アンモニア	硫化水素	メチル メルカプタン	アセト アルデヒド	ホルム アルデヒド	一酸化炭素
実施例1	90	75	60	65	85	35
実施例2	89	70	57	63	81	32
実施例3	84	70	55	62	75	28
実施例4	85	68	53	60	73	24
比較例1	50	30	20	35	52	9
比較例2	58	36	28	41	55	4

#### 産業上の利用の可能性

得られた結果は〔表１〕に示した通り、本発明によるマンガン化合物は既知の酸化マンガと比較して環境汚染物質除去性能の優位性は顕著である。

## 請求の範囲

1. アルカリ性物質を物質構造の中に1～10%の量取り込んでおり、BET表面積が300m<sup>2</sup>/g以上であるマンガン化合物。
2. アルカリ化合物と過マンガン酸塩とを、攪拌下にある二価のマンガン塩の水溶液に混合し、反応させることにより沈殿を生成させ、この沈殿物を充分洗浄した後濾過し、次いで乾燥させることからなるマンガン化合物の製造方法において、アルカリ化合物の量が、過マンガン酸塩に対して化学量論より多いことを特徴とするマンガン化合物の製造方法。
3. 過マンガン酸塩に対するアルカリ化合物の添加量は過マンガン酸アルカリ1モルに対するモル比で表示すると、1.0より高く4.0以下の範囲であることを特徴とする請求項2記載のマンガン化合物の製造方法。
4. 乾燥温度が100～200℃であることを特徴とする請求項2記載のマンガン化合物の製造方法。
5. 請求項1記載のマンガン化合物に環境汚染物質を含有するガスを流通させることによるガス中の環境汚染物質除去方法。

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**Int.Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J23/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G45/00, B01J23/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-057535 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 March, 1988 (12.03.88), Comparative example 1 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP 03-068447 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 March, 1991 (25.03.91), Comparative example 1 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP 9-024275 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Par. No. [0046] (Family: none)	1, 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
21 October, 2002 (21.10.02)Date of mailing of the international search report  
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-186317 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 14 August, 1991 (14.08.91), Claims; examples; Fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 7-118019 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 8-173796 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; examples (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C01G45/00 B01J23/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C01G45/00 B01J23/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-057535 A(三井東圧化学株式会社)1988. 03. 12 比較例1 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 03-068447 A(三菱瓦斯化学株式会社)1991. 03. 25 比較例1 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 9-024275 A(ダイセル化学工業株式会社)1997. 01. 28, 【0046】 (ファミリーなし)	1, 2, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 03-186317 A(東京瓦斯株式会社)1991. 08. 14 特許請求の範囲, 実施例, 第1図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-118019 A(三井東圧化学株式会社)1995. 05. 09 特許請求の範 囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-173796 A(堺化学工業株式会社)1996. 07. 09 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5